

BEST AVAILABLE COPY

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 L 63/00

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DE 26 42 465 A 1

①

Offenlegungsschrift 26 42 465

②

Aktenzeichen:

P 26 42 465.7-43

②

Anmeldetag:

21. 9. 76

④

Offenlegungstag:

23. 3. 78

③

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④

Bezeichnung:

Gießharzmassen zum Verguß von optoelektronischen Bauelementen

⑦①

Anmelder:

Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München

⑦②

Erfinder:

Denk, Hans, Dr.rer.nat., 8035 Gauting; Reeh, Ulrike, 8000 München

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DE 26 42 465 A 1

Patentansprüche

1. Gießharzmassen zum Verguß von optoelektronischen Bauelementen auf der Basis säureanhydridhärtbarer Epoxidverbindungen mit wenigstens zwei Oxiranringen im Molekül, zusammen mit metallorganischen Verbindungen, niedermolekularen Polyolen und/oder niedermolekularen sauren Estern und gegebenenfalls mit organischen Phosphorverbindungen, optischen Aufhellern, Farbstoffen und pulverförmigen, lichtstreuenden Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß die Gießharzmasse aus
- (1) mindestens einer Epoxidverbindung auf cycloaliphatischer Basis mit wenigstens zwei Oxiranringen im Molekül,
 - (2) mindestens einem Carbonsäureanhydrid,
 - (3) einem Zinkoctoat,
 - (4) einem niedermolekularen Polyol und/oder niedermolekularen sauren Ester und
 - (5) gegebenenfalls einer organischen Phosphorverbindung besteht.
2. Gießharzmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindung 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-(3,4-epoxi)cyclohexancarboxylat ist.
3. Gießharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindung 2-(3,4-Epoxi)cyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxi)-cyclohexan-m-dioxan ist.
4. Gießharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-(3,4-epoxi)cyclohexancarboxylat und 2-(3,4-Epoxi)cyclohexyl-5,5-spiro-(3,4-epoxi)-cyclohexan-m-dioxan eingesetzt ist.
5. Gießharzmasse nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Säureanhydrid Hexahydrophthalsäureanhydrid eingesetzt ist.
6. Gießharzmasse nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Zinkoctoat mit einem Zinkgehalt von 18 Gew.% eingesetzt ist.
7. Gießharzmasse nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Zinkoctoat mit einem Zinkgehalt von 21 bis 22 Gew.% eingesetzt ist.

2642465

- 8 - 2

76 P 7547 BRD

8. Gießharzmasse nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gießharzmasse Trimethylolpropan zugesetzt ist.
9. Gießharzmasse nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gießharzmasse 3-Methylpentandiol-1.5 zugesetzt ist.
10. Gießharzmasse nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Gießharzmasse Hexahydrophthalsäuremonoäthylester zugesetzt ist.
11. Gießharzmasse nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Phosphorverbindung Diphenyldecylphosphit ist.
12. Gießharzmassen nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Zinkoctoat gelöst in Hexahydrophthalsäuremonoäthylester der Gießharzmasse zugesetzt ist.
13. Gießharzmassen nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Zinkoctoat zusammen mit Diphenyldecylphosphit gelöst in Hexahydrophthalsäuremonoäthylester der Gießharzmasse zugesetzt ist.
14. Verwendung der Gießharzmasse nach den vorangegangenen Ansprüchen zum Abdecken oder Umhüllen von optoelektronischen Bauelementen.
15. Verwendung der Gießharzmassen nach Anspruch 14 zum Abdecken oder Umhüllen von Lumineszenzdiolen, Phototransistoren, Photodiolen und Lumineszenzdiolen-Displays.
16. Verwendung der Gießharzmassen nach Anspruch 14 als Lichtleit-
harz für optoelektronische Koppler.

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

3

Unser Zeichen
VPA 76 P 7 5 4 7 BRD

Gießharzmassen zum Verguß von optoelektronischen Bauelementen

- Die Erfindung betrifft transparente Gießharzmassen zum Verguß von optoelektronischen Bauelementen auf der Basis säureanhydridhärtbarer Epoxidverbindungen mit wenigstens zwei Oxiranringen im Molekül, zusammen mit metallorganischen Verbindungen, niedermolekularen Polyolen und/oder niedermolekularen sauren Estern und gegebenenfalls mit organischen Phosphorverbindungen, optischen Aufhellern, Farbstoffen und pulverförmigen, lichtstreuenden Materialien.
- 5 Es ist bekannt, für die Abdeckung bzw. Umhüllung von optoelektronischen Bauelementen lichtdurchlässige, säureanhydridhärtbare Epoxidgießharzmassen auf Basis von Bisphenol-A zu verwenden (DT-OS 1 589 264).
- 10 Ein Nachteil von unter Verwendung bekannter Beschleuniger z.B. tertiären Aminen, Imidazolen, Borfluorid-Komplexen schnellhärter Epoxidgießharzmassen auf Basis von Bisphenol-A-Säureanhydrid ist ihre geringe Wärmealterungsbeständigkeit. Die bislang verwendeten Formstoffe verfärben sich bei längerer Temperaturlagerung
- 15 > 80°C von farblos über gelb nach braun, wodurch ihre Lichtdurchlässigkeit stark abnimmt.
- 20 Aufgabe der Erfindung ist es, transparent oder transparent eingefärbte, gegebenenfalls lichtstreuende, bis wenigstens 120°C bei mehr als 2000-stündiger Wärmealterung sich nicht verfärbende, systemverträgliche, gut haftende Gießharzabdeckungen oder Gießharzumhüllungen für optoelektronische Bauelemente herzustellen.

Td 21 Dm / 17.9.1976

809812/0451

- Außerdem sollen die mit den erfindungsgemäßen Gießharzmassen abgedeckten oder umhüllten Bauelemente bei einer Härtetemperatur von 150 °C in weniger als 5 Minuten entformbar sein. Der auf und um den optoelektronischen Bauelementen erzeugte Formstoff soll die
- 5 Funktionsteile der Bauelemente vor mechanischer Beschädigung, Feuchte, korrosiven Gasen und anderen Umwelteinflüssen schützen. Außerdem soll der Formstoff beständig sein gegen galvanische Bäder, z.B. Verzinnungsbäder. Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst mit einer Gießharzmasse bestehend aus
- 10 (1) mindestens einer Epoxidverbindung auf cycloaliphatischer Basis,
(2) mindestens einem Carbonsäureanhydrid,
(3) einem Zinkoctoat,
(4) einem niedermolekularen Polyol und/oder niedermolekularen sauren Ester und
- 15 (5) gegebenenfalls einer organischen Phosphorverbindung.

Die erfindungsgemäße Gießharzmasse läßt sich in wenigen Minuten als lunkerfreier Formstoff ohne Schlierenbildung mit optisch einwandfreien Oberflächen härten.

- 20 Die Gießharzmassen gemäß der Erfindung, farblos oder transparent eingefärbt, lassen sich aus lagerbeständigen Vorgemischen, nämlich dem Vorgemisch (A) bestehend aus einem cycloaliphatischen Epoxidharz, einem niedermolekularen Polyol, gegebenenfalls zusammen mit
- 25 einem optischen Aufheller, dem Vorgemisch (B) bestehend aus einem Carbonsäureanhydrid und einem niedermolekularen sauren Ester und dem Vorgemisch (C) bestehend aus Zinkoctoat, einer organischen Phosphorverbindung und einem niedermolekularen sauren Ester, gegebenenfalls zusammen mit Farbstoffen, herstellen. Zur Erzeugung
- 30 von lichtstreuenden Gießharzumhüllungen gemäß der Erfindung wird der Gießharzmasse ein weiteres lagerbeständiges Vorgemisch (D) bestehend aus einem cycloaliphatischen Epoxidharz und einem lichtstreuenden, pulverförmigen Material zugemischt. Diese Aufteilung in lagerbeständige, fließfähige Vorgemische erlaubt eine mechanisierte bzw. automatisierte Aufbereitung und Verarbeitung der
- 35 Gießharzmassen

Der zur Abdeckung bzw. Umhüllung erzeugte Gießharzformstoff kann unterschiedliche Gestalt aufweisen. Er kann z.B. linsenförmig, zylindrisch, flächenartig oder prismenförmig sein.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gießharzmassen geeignete cycloaliphatische Epoxide sind z.B. 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-(3,4-epoxi)cyclohexancarboxylat, 2-(3,4-Epoxi)cyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxi)cyclohexan-m-dioxan und Gemische von beiden.

5

Geeignete Carbonsäureanhydride sind z.B. Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid. Als besonders geeignet hat sich Hexahydrophthalsäureanhydrid erwiesen. Es können auch Gemische der angeführten Säureanhydride eingesetzt werden.

10

Als Reaktionsbeschleuniger ist ein Zinkoctoat bestehend aus Zink und 2-Äthylhexansäurerest im Molverhältnis 1:2, entsprechend einem Zinkgehalt von ca. 18 Gew.% geeignet. Als besonders günstig hat sich ein Zinkoctoat mit 21 bis 22 Gew.% Zink erwiesen. Es kann hiermit bei gleichem Gewichtsanteil des Beschleunigers die Entformungszeit bei einer Härtetemperatur von 150°C selbst bei sehr kleiner Menge (< 0,1 g) an Gießharzmasse auf weniger als 3 Minuten reduziert werden. Zinkoctoat wird vorzugsweise zusammen mit einer organischen Phosphorverbindung in Lösung eingesetzt. Zum Lösen sind Verbindungen geeignet, die einerseits Zinkoctoat und das verwendete Phosphit vollständig lösen und andererseits bei der Härtung durch wenigstens eine reaktive Gruppe über eine Additionsreaktion mit der Harz- oder Härterkomponente eine chemische Verbindung eingehen, um eine spätere Migration des Lösungsmittels im Gießharzformstoff zu verhindern.

15

20

25

Geeignete Lösungsmittel sind z.B. niedermolekulare Polyole und niedermolekulare saure Carbonsäureester und deren Gemische. Als besonders geeignet haben sich Trimethylolpropan oder 3-Methylpentandiol-1.5 und Hexahydrophthalsäuremonoäthylester erwiesen.

30

Geeignete organische Phosphorverbindungen sind z.B. Diphenyldecylphosphit, Triphenylphosphit, Didecylphenylphosphit. Als besonders geeignet hat sich Diphenyldecylphosphit erwiesen. Diese Verbindungen wirken als Antioxidantien und als Reaktionsbeschleuniger und erniedrigen die Anfangsviskosität der Gießharzmasse.

35

2642465

- 4 - 6

76 P 7547 BRD

Als optischer Aufheller ist das im Handel erhältliche Waxoline Violett A ^(R) geeignet.

- 5 Geeignete lichtstreuende, pulverförmige Materialien sind durch
Flammenhydrolyse von Siliziumtetrachlorid in der Knallgasflamme
hergestellte Kieselsäuren, im Handel erhältlich als Aerosil ^(R),
sowie synthetisch hergestellte, mikronisierte, poröse Kieselsäure,
im Handel erhältlich als Syloid ^(R) und Bariumsulfat, Bornitrid,
Calciumcarbonat und Calciumfluorid.
- 10 Zum Einfärben der erfindungsgemäßen Gießharzmassen können im Handel
erhältliche Orasolfarbstoffe ^(R) (z.B. Orasol scharlach GLN, Orasol
gelb 3 GLG), Waxoline-Farbstoffe ^(R) (z.B. Waxoline red O),
Mikrolit-Farbstoffe ^(R) (z.B. Mikrolith grün GT) und Pigment-Farb-
15 stoffe (Chromoxyd, Farbpaste DW 04) eingesetzt sein.
- Die erfindungsgemäßen Gießharzmassen sind bei Raumtemperatur flüssig.
Sie haben bei Raumtemperatur eine lange Gebrauchsdauer. Sie sind
leicht dosierbar, was ihre Verarbeitung mittels Mehrfachdosierer
20 sehr erleichtert. Ein großer Vorteil ist die schnelle Entformbar-
keit der aus den erfindungsgemäßen Gießharzmassen hergestellten
Formstoffe, wodurch die Formbelegungszeit stark reduziert wird.
- Die erfindungsgemäßen Gießharzmassen können zum Abdecken oder Um-
25 hüllen von optoelektronischen Bauelementen wie z.B. Lumineszenz-
dioden, Photodioden, Phototransistoren und zum Verguß von
Lumineszenzdiode-Displays und als Lichtleitharze für optoelektro-
nische Koppler verwendet werden.
- 30 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Transparente Gießharzmasse

Herstellen des Vorgemisches A

94 Gewichtsteile 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-(3,4-epoxi)cyclo-
hexancarboxylat werden bei Raumtemperatur mit 0,00015 Gewichts-
teilen Waxoline violett A und 6 Gewichtsteilen 3-Methylpentan-
diol-1,5 homogen vermischt.

2642465

- 5 - 7

76 P 7547 BRD

Herstellen des Vorgemisches B

88 Gewichtsteile Hexahydrophthalsäureanhydrid werden mit 12 Gewichtsteilen Hexahydrophthalsäuremonoäthylester bei 60-70°C homogen vermischt.

Herstellen des Vorgemisches C

7 Gewichtsteile Diphenyldecylphosphit und 6 Gewichtsteile Zinkoctoat werden bei Raumtemperatur mit 13 Gewichtsteilen des bei 40-50°C aufgeschmolzenen Hexahydrophthalsäuremonoäthylesters vermischt.

Herstellen der Gießharzmasse aus den Vorgemischen A, B und C

100 Gewichtsteile des Vorgemisches A werden mit 100 Gewichtsteilen des Vorgemisches B und 18 Gewichtsteilen des Vorgemisches C bei Raumtemperatur homogen vermischt.

Beispiel 2

Transparente Gießharzmasse (ohne Phosphit)

Herstellen des Vorgemisches A

94 Gewichtsteile 3,4-Epoxicyclohexylmethyl-(3,4-epoxi)cyclohexancarboxylat werden bei Raumtemperatur mit 0,00015 Gewichtsteilen Waxoline violett A und 6 Gewichtsteilen 3-Methylpentandiol-1,5 homogen vermischt.

Herstellen des Vorgemisches B

88 Gewichtsteile Hexahydrophthalsäureanhydrid werden mit 12 Gewichtsteilen Hexahydrophthalsäuremonoäthylester homogen vermischt.

Herstellen der Gießharzmasse aus den Vorgemischen A, B und Zinkoctoat

6 Gewichtsteile Zinkoctoat werden bei Raumtemperatur in 100 Gewichtsteile des Vorgemisches B eingerührt und dann 100 Gewichtsteile des Vorgemisches A zugemischt.

Beispiel 3

Rot eingefärbte, lichtstreuende Gießharzmasse

Herstellen des Vorgemisches A

94 Gewichtsteile 3,4-Epoxicyclohexylmethyl-(3,4-epoxi)cyclohexancarboxylat werden bei Raumtemperatur mit 0,00015 Gewichtsteilen Waxoline violett A und 6 Gewichtsteilen 3-Methylpentandiol-1,5 homogen vermischt.

2642465

- 8 - 8

76 P 7547 BRD

Herstellen des Vorgemisches B

88 Gewichtsteile Hexahydrophthalsäureanhydrid werden mit 12 Gewichtsteilen Hexahydrophthalsäuremonoäthylester bei 60-70°C homogen vermischt.

Herstellen des Vorgemisches C

7 Gewichtsteile Diphenyldecylphosphit und 6 Gewichtsteile Zink-octoat werden bei Raumtemperatur mit 13 Gewichtsteilen des bei 40-50°C aufgeschmolzenen Hexahydrophthalsäureäthylesters vermischt. Zu 18 Gewichtsteilen dieser Mischung werden 0,04 Gewichtsteile Waxoline red 0 beigemischt.

Herstellen des Vorgemisches D

1,3 Gewichtsteile Calciumfluorid werden in 0,5 Gewichtsteilen 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-(3,4-epoxi)cyclohexancarboxylat ange-teigt.

Herstellen der Gießharzmasse aus den Vorgemischen A, B, C und D
100 Gewichtsteile des Vorgemisches A werden mit 100 Gewichtsteilen des Vorgemisches B, 18 Gewichtsteilen des Vorgemisches C und 1,8 Gewichtsteilen des Vorgemisches D bei Raumtemperatur homogen vermischt.

Beispiel 4

Transparente Gießharzmasse

Herstellen des Vorgemisches A

100 Gewichtsteile eines Gemisches aus 50 Gewichtsteilen 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-(3,4-epoxi)cyclohexancarboxylat und 50 Gewichtsteilen 2-(3,4-Epoxi)cyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxi)cyclohexan-m-dioxan werden bei Raumtemperatur mit 0,00015 Gewichtsteilen Waxoline violett A vermischt.

Herstellen des Vorgemisches B

Ein Gemisch aus 43 Gewichtsteilen Hexahydrophthalsäureanhydrid und 47 Gewichtsteilen Methylhexahydrophthalsäureanhydrid werden mit 12 Gewichtsteilen Hexahydrophthalsäuremonoäthylester homogen vermischt.

Herstellen des Vorgemisches C

7 Gewichtsteile Diphenyldecylphosphit und 5 Gewichtsteile Zink-octoat werden bei Raumtemperatur mit 13 Gewichtsteilen des bei

2642465

76 P. 7547 BRD

- 7 - 9

40-50°C aufgeschmolzenen Hexahydrophthalsäuremonoäthylesters vermischt.

Herstellen der Gießharzmasse aus den Vorgemischen A, B und C
100 Gewichtsteile des Vorgemisches A werden mit 102 Gewichtsteilen des Vorgemisches B und 18 Gewichtsteilen des Vorgemisches C bei Raumtemperatur homogen vermischt.

16 Patentansprüche

0 Figuren

809812/0451

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.